

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-32420

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 2 月 9 日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

F I

C01G 49/00

C 9151-4G

H01F 1/11

Q 7371-5E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-214400

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 7 月 31 日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号

(72) 発明者 酒井 浩志

長野県塩尻市大字宗賀 1 昭和電工株式会
社微粉研究センター内

(72) 発明者 塙 健三

長野県塩尻市大字宗賀 1 昭和電工株式会
社微粉研究センター内

(74) 代理人 弁理士 寺田 實

(54) 【発明の名称】 Ba フェライト磁性粉およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 保磁力を低減させた Co-Ti 置換型の従来の Ba フェライトより反転磁界分布 SFD 値を小さくした Ba フェライト磁性粉を提供する。

【構成】 一般式 $BaO \cdot Fe_{12-x-y-z}M_1M_2O_{18-(x+y+z)/2}$ または $BaO \cdot Fe_{12-x-y-z}M_1M_2LiO_{18-(x+y+z)/2}$ (ただし、 M_1 は Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn から選ばれる少なくとも 1 種の 2 価元素を表し、 M_2 は Ti, Zr, Sn, Nb, Si から選ばれる少なくとも 1 種の 4 価元素を示し、 $x=0.1 \sim 1.0$, $y=0.2 \sim 2.0$, $z=0.01 \sim 1.5$ でかつ $y-x=0.1 \sim 1.9$) で表される Ba フェライト磁性粉。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $BaO \cdot Fe_{1-x-y}M1_xM2_y$ ($O_{1.5(1-x-y)/2}$) (ただし、M1はCo, Ni, Zn, Cu, Mg, Mnから選ばれる少なくとも1種の2価元素を表し、M2はTi, Zr, Sn, Nb, Siから選ばれる少なくとも1種の4価元素を示し、 $x=0.1 \sim 1.0$, $y=0.2 \sim 2.0$ でかつ $y-x=0.1 \sim 1.9$) で表されるBaフェライト磁性粉。

【請求項2】 Ba 1グラム原子に対するM1 (Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mnから選ばれる少なくとも1種の2価元素) の添加量を x グラム原子、M2 (Ti, Zr, Sn, Nb, Siから選ばれる少なくとも1種の4価元素) の添加量を y グラム原子とし、Ba 1グラム原子に対してFeが $12-x-y$ で、4価元素であるM2と2価元素であるM1の原子の差が $y-x=0.1 \sim 1.9$ の割合の金属塩とアルカリ金属の水酸化物と炭酸塩とを含む溶液から共沈物を得て、得られた共沈物のアルカリ性懸濁液に、酸を加えてpH値が8~10の範囲になるまで中和し、ろ過、乾燥し、焼成してBaフェライトを生成し、それを洗浄して残存する塩を除去し乾燥することを特徴とするBaフェライト微粉末の製造方法。

【請求項3】 一般式 $BaO \cdot Fe_{1-x-y}M1_xM2_yLi_z$ ($O_{1.5(1-x-y)/2}$) (ただし、M1はCo, Ni, Zn, Cu, Mg, Mnから選ばれる少なくとも1種の2価元素を表し、M2はTi, Zr, Sn, Nb, Siから選ばれる少なくとも1種の4価元素を示し、 $x=0.1 \sim 1.0$, $y=0.2 \sim 2.0$, $z=0.01 \sim 1.5$ でかつ $y-x=0.1 \sim 1.9$) で表されるBaフェライト磁性粉。

【請求項4】 Ba 1グラム原子に対するM1 (Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mnから選ばれる少なくとも1種の2価元素) の添加量を x グラム原子、M2 (Ti, Zr, Sn, Nb, Siから選ばれる少なくとも1種の4価元素) の添加量を y グラム原子とし、基本成分としてBa 1グラム原子に対してFeが $12-x-y$ で、4価元素であるM2と2価元素であるM1との原子差がBa 1グラム原子に対して $y-x=0.1 \sim 1.9$ の割合の金属塩とアルカリ金属の水酸化物と炭酸塩とを含む溶液から共沈物を得て、得られた共沈物のアルカリ性懸濁液に、酸を加えてpH値が8~10の範囲になるまで中和し、ろ過した後、リチウム塩をBa 1グラム原子に対して $z=0.01 \sim 1.5$ の範囲になるように添加し、十分混合した後乾燥し、焼成してBaフェライトを生成し、それを洗浄して残存する塩を除去し乾燥することを特徴とするBaフェライト微粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高密度記録用磁性材料として有用なBaフェライトおよびその製造方法に関する

ものである。

【0002】

【従来の技術】 磁性体微粒子としては、従来より、 $\gamma-Fe_2O_3$, $Co-\gamma-Fe_2O_3$ などの針状磁性体を用いられている。近年磁気記録の分野において、ビデオ、デジタルオーディオなどが出現するに従い高密度化の要求が高まり、記録密度の向上が図れる記録媒体が強く望まれている。これに適する媒体としてBaフェライト磁性粉が注目され、盛んに研究が進められている。これまで、磁気記録用Baフェライト磁性粉の製造方法として、ガラス結晶化法 (例えば、特開昭56-67904)、水熱焼成法 (例えば、特公昭60-12973)、共沈焼成法 (例えば、特開昭56-60002) などが知られている。また、これらの磁性体微粒子の磁気特性について言えば、保磁力は一般に300~1500Gのものに要求されている。しかし、Baフェライト自体は保磁力が大きいため、保磁力を低減させる方法として、Baフェライト中のFe一部をCoおよびTiまたはZn, Niなどの金属で置換することが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 保磁力を低減させたCo-Ti置換型のBaフェライトは、一般に塗膜にして配向した時の反転磁界分布SFD値が高く、高密度記録した時十分な電磁変換特性が得られないという問題を有している。本発明の目的は、SFD値の小さいBaフェライト微粉末とその製造方法を提案することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記目的を達成するために、種々検討した結果、次の2種のBaフェライト磁性粉およびそれらの製造方法を見出した。うち1つは一般式 $BaO \cdot Fe_{1-x-y}M1_xM2_y$ ($O_{1.5(1-x-y)/2}$) (ただし、M1はCo, Ni, Zn, Cu, Mg, Mnから選ばれる少なくとも1種の2価元素を表し、M2はTi, Zr, Sn, Nb, Siから選ばれる少なくとも1種の4価元素を示し、 $x=0.1 \sim 1.0$, $y=0.2 \sim 2.0$ でかつ $y-x=0.1 \sim 1.9$) で表されるBaフェライト磁性粉とその製造方法、すなわち、Ba 1グラム原子に対するM1 (Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mnから選ばれる少なくとも1種の2価元素) の添加量を x グラム原子、M2 (Ti, Zr, Sn, Nb, Siから選ばれる少なくとも1種の4価元素) の添加量を y グラム原子とし、Ba 1グラム原子に対してFeが $12-x-y$ で、4価元素であるM2と2価元素であるM1の原子の差が $y-x=0.1 \sim 1.9$ の割合の金属塩とアルカリ金属の水酸化物と炭酸塩とを含む溶液から共沈物を得て、得られた共沈物のアルカリ性懸濁液に、酸を加えてpH値が8~10の範囲になるまで中和し、ろ過、乾燥し、焼成してBaフェライトを生成し、それを洗浄して残存する塩を除去し

乾燥することを特徴とするBaフェライト微粉末の製造方法であり、もう1つは、上記のものにLiを含むもので、一般式 $BaO \cdot Fe_{1-x-y}M_1M_2LiO_{1.5-x-y}$ （ただし、 M_1 はCo, Ni, Zn, Cu, Mg, Mnから選ばれる少なくとも1種の2価元素を表し、 M_2 はTi, Zr, Sn, Nb, Siから選ばれる少なくとも1種の4価元素を示し、 $x=0.1 \sim 1.0$, $y=0.2 \sim 0.9$, $z=0.01 \sim 0.5$ でかつ $y-x=0.1 \sim 0.9$ ）で表されるBaフェライト磁性粉とその製造方法、すなわち、Ba 1グラム原子に対する M_1 （Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mnから選ばれる少なくとも1種の2価元素）の添加量を x グラム原子、 M_2 （Ti, Zr, Sn, Nb, Siから選ばれる少なくとも1種の4価元素）の添加量を y グラム原子とし、基本成分としてBa 1グラム原子に対してFeが $12-x-y$ で4価元素である M_2 と2価元素である M_1 の原子の差が $y-x=0.1 \sim 0.9$ の割合の金属塩とアルカリ金属の水酸化物と炭酸塩とを含む溶液から共沈物を得て、得られた共沈物のアルカリ性懸濁液に、酸を加えてpH値が8~10の範囲になるまで中和し、ロ過した後、リチウム塩をBa 1グラム原子に対して $z=0.01 \sim 0.5$ の範囲になるように添加し、十分混合した後乾燥し、焼成してBaフェライトを生成し、それを洗浄して残存する塩を除去し乾燥することを特徴とするBaフェライト微粉末の製造方法である。

【0005】本発明で最も重要なことは、基本成分としてBa 1グラム原子に対してFeが $12-x-y$ で、4価元素である M_2 と2価元素である M_1 との原子の差が $y-x=0.1 \sim 0.9$ の割合の組成比であることであり、更にLiが添加されても、得られたBaフェライト磁性粉のSFD値が小さくなる点である。

【0006】従来、特開昭60-149106に記載されているように、Baフェライト磁性粉を生成するにあたり、CoおよびTiを添加する方法がある。しかしこの方法は、保磁力を低減するために、Fe(III)イオンと価数を等しくするようにCoとTiを添加する。すなわち、2価と4価の元素の組み合わせの場合、必ず2価の元素と4価の元素の添加量は等モルでなければならない。この点で本発明と異なり、本発明では常に4価元素は2価元素に対して過剰量添加されるものであり、それにより本発明ではSFD値が改善されることになる。また、特開昭62-176921では、Ti/Co比を0.8以下にすることで、粒径を $0.1 \mu m$ 以下に制御することが開示されているが、これも、Co元素をTi元素より過剰に添加する点で本発明と異なる。

【0007】また、特開昭63-310730では、 $BaO \cdot Fe_{1-x}M_1O_{1.5}$ （ $0.1 < x < 2.5$, $0.1 < y < x$ ）からなるBaフェライト磁性粉に関する記載がある。これは、Baフェライト磁性粉の鉄原子の一部を置換するに当たり、置換される鉄原子数より少ない

原子数で2~5価元素Mで置換されており、置換される鉄原子数と置換元素の原子数とが異なる点で本発明と相違する。また、特開昭62-289926では、Feの置換元素としてLiを用いた例が開示されているが、2価元素と4価元素は等モル添加するもので本発明と異なる。また、この発明ではLi源として硝酸塩を用いて合成した後ロ過、洗浄している。しかし、共沈後Liは水酸化物となり、Liの水酸化物または炭酸塩の溶解度はそれぞれ水0℃で $12.7 g/100 g$, $1.54 g/100 g$ と可溶性なので、ロ過洗浄することによりLi元素の漏洩があり、仕込み組成を維持することは困難である。

【0008】次に、本発明を詳細に述べる。本発明で使用する第二鉄塩とバリウム塩としては、塩化物または硝酸塩が使用できる。焼成時の排ガス処理を考えると塩化物が使いやすい。この時、2価元素として、Co, Zn, Ni, Mn, Mg, Cuなどが用いられ、4価元素としてはTi, Zr, Sn, Nb, Siなどが用いられ、4価元素と2価元素の原子の差をBa 1グラム原子に対して、 $y-x=0.1 \sim 0.9$ の範囲の割合で添加する。4価元素と2価元素の原子の差を0.1以下にすると、最終的に得られたBaフェライト磁性粉を塗膜にした時のSFD値が悪くなる。4価元素の過剰量が多くなるにつれてSFD値は良くなるが、4価元素と2価元素の原子の差を1.9以下にすると、逆にSFD値は悪くなり、しかもBaフェライト磁性粉の飽和磁化も低下するため望ましくない。

【0009】共沈で得られたスラリーを酸で、好ましくは希酸で、 $pH=8 \sim 10$ になるように中和する。その後このスラリーをロ過する。Liを添加する場合にはロ過したケーキにLi塩を添加する。Li塩としては、塩化リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウムなどを用いることができる。添加の方法は、Li塩を水に溶解させて添加することが望ましい。その後、Li塩の添加をしたものまたはしないもののロ過したケーキを乾燥する。特にLi塩を添加した場合は、Li塩は一般に水に対して溶解度が高いため、Li塩を含んだスラリーをロ過すると、ロ液にLiが溶解しており組成ずれを起こすのでLiを添加後はそのまま乾燥する必要がある。乾燥方法としては、攪拌真空乾燥、噴霧乾燥などが好適に用いられる。Liを添加する方法としては、それ以外にケーキを乾燥した後に乾式でLi塩を混合しても良い。乾燥粉は $800^\circ C \sim 900^\circ C$ の範囲で30分から10時間焼成する。得られたBaフェライトは、残存塩を除去するため洗浄する。

【0010】

【実施例】本発明を実施例にて詳しく説明する。

実施例1

$FeCl_2 \cdot 6H_2O$ を $2.5425 mol$ および $BaCl_2$ を $0.26 mol$ 、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ を 0.15

5

5mol、 TiCl_4 を0.255molを水6lに溶解した。 NaOH 33mol、 Na_2CO_3 0.26mol、2
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.0475molを水6
 lに溶解した。4価元素と2価元素の原子の差はBa1
 グラム原子に対して、0.59である。両液をスタテッ
 クミキサーで接触混合させ、共沈物を得た。その後、5
 %HClでpH9.3まで中和し、スラリーの塩濃度を
 1.3%に調節し、ろ過し真空中で攪拌乾燥した。得ら
 れた乾燥粉を840℃にて2時間焼成し、塩を除去する
 ため洗浄し、乾燥した。得られたBaフェライト磁性粉
 について、振動試料磁力計(VSM)で磁気特性を測定
 した結果を表1に示す。なお、飽和磁化は磁場10kOe
 にて測定し σ_{10} として表示した。

実施例2～9

表1に示すBaフェライト磁性粉の組成で実施例1と同
 様な方法でBaフェライトを得た。得られたBaフェラ
 イト磁性粉の磁気特性を表1に示す。

【0011】実施例10

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を2.5425mol およびBaC
 l_2 を0.26mol、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.15 20

6

5mol、 TiCl_4 を0.255molを水6lに溶解し
 た。 NaOH 33mol、 Na_2CO_3 0.26mol、2
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.0475molを水6
 lに溶解した。4価元素と2価元素の原子の差はBa1
 グラム原子に対して、0.59である。両液をスタテッ
 クミキサーで接触混合させ、共沈物を得た。その後、5
 %HClでpH9.3まで中和し、スラリーの塩濃度を
 1.3%に調節し、ろ過し、ケーキ中にLiClを1.
 3g添加して真空中で攪拌乾燥した。得られた乾燥粉を
 840℃にて2時間焼成し、塩を除去するため洗浄し、
 乾燥した。得られたBaフェライト磁性粉について、振
 動試料磁力計(VSM)で磁気特性を測定した結果を表
 2に示す。

実施例11～18

表2に示すBaフェライト磁性粉の組成で実施例10と
 同様な方法でBaフェライトを得た。得られたBaフェ
 ライト磁性粉の磁気特性を表2に示す。

【0012】

【表1】

	組 成								y - x	粉 末 磁 気 特 性	
	Fe	2 価 元 素			4 価 元 素					保 磁 力 H c [Oe]	飽 和 磁 化 σ_{10} [emu/g]
		Co	Zn	Ni	Ti	Si	Sn	Zr			
実 施 例	1	10.17	0.62			1.02	0.19		0.59	945	55.1
	2	10.37	0.62			0.82	0.19		0.39	957	57.0
	3	10.00	0.40	0.40		1.20			0.40	938	54.6
	4	9.60	0.34	0.33	0.33				0.40	671	50.2
	5	10.17	0.62			0.62	0.19		0.59	1026	56.3
	6	10.36	0.62			0.62		0.40	0.40	986	55.4
	7	9.77	0.62			1.02	0.19		0.99	563	54.7
	8	9.80	0.40	0.40		0.60		0.40	0.60	964	56.3
	9	9.61	0.34	0.33	0.33	0.40	0.19	0.40	0.40	712	51.2

実 施 例

【0013】

【表2】

	組 成										粉末磁気特性	
	2 価 元 素					4 価 元 素					保 磁 力 H _c [Oe]	飽 和 磁 化 σ_{10} [emu/g]
	Fe	Co	Zn	Ni	Ti	Si	Sn	Zr	Li	y-x		
10	10.17	0.62			1.02	0.19			0.16	0.59	910	55.0
11	10.37	0.62			0.82	0.19			0.16	0.39	1274	57.3
12	10.00	0.40	0.40		1.20				0.16	0.40	1140	54.5
13	9.60	0.34	0.33	0.33				1.40	0.16	0.40	852	50.5
14	10.17	0.62			0.62	0.19		0.40	0.16	0.59	986	56.1
15	10.36	0.62			0.62		0.40		0.16	0.40	975	55.8
16	9.77	0.62			1.02	0.19		0.40	0.16	0.99	541	54.5
17	9.80	0.40	0.40		0.60		0.40	0.40	0.16	0.60	960	56.1
18	9.61	0.34	0.33	0.33	0.40	0.19	0.40	0.40	0.16	0.40	931	51.4
実 施 例												

【0014】比較例1

FeCl₃・6H₂Oを2.595mol およびBaCl₂を0.26mol、CoCl₂・6H₂Oを0.2025mol、TiCl₄を0.2025molを水6lに溶解した。NaOH33mol、Na₂CO₃0.26mol、を水6lに溶解した。4価元素と2価元素の原子に差はBa1グラム原子に対して0.0である。両液をスタティックミキサーで接触混合させ、共沈物を得た。その後、5%HClでpH9.3まで中和し、スラリーの塩濃度を1.3%に調節し、ろ過し真空中で攪拌乾燥した。得られた乾燥粉を840℃にて2時間焼成し、塩を除去するため洗浄し、乾燥した。得られたBaフェライト磁性粉について、振動試料磁力計(VSM)で磁気特性を測

定した結果を表3に示す。

【0015】比較例2

共沈物を得た後、5%HClでpH9.3まで中和し、スラリーの塩濃度を1.3%に調節し、ろ過し、ケーキ中にLiClを1.3g添加して真空中で攪拌乾燥したこと以外は比較例1と同様にしてBaフェライト磁性粉を得て、その特性は表3に示すものであった。

【0016】比較例3～8

表3に示すBaフェライト磁性粉の組成で比較例1と同様な方法でBaフェライトを得た。得られたBaフェライト磁性粉の磁気特性を表3に示す。

【0017】

【表3】

	組成										粉末磁気特性		
	Fe	2価元素				4価元素				y-x			
		Co	Zn	Ni	Ti	Si	Sn	Zr	Li				
比較例	1	10.38	0.81			0.81				—	0.00	590	飽和磁化 σ_{10} [emu/g]
	2	10.38	0.81			0.81				0.16	0.00	625	56.3
	3	10.36	0.42	0.20	0.20	0.62	0.20			—	0.00	844	53.4
	4	10.37	0.62			0.82	0.19			—	0.39	957	57.0
	5	10.57	0.62		0.19	0.62				—	-0.19	1330	55.8
	6	10.57	0.62	0.19		0.62				—	-0.19	1190	57.1
	7	10.19	0.34	0.33	0.33	0.61			0.20	—	-0.19	959	54.2
	8	10.00	0.34	0.33	0.33	0.27	0.19	0.27	0.27	—	0.00	1486	53.6

【0018】次に、実施例と比較例で得られたBaフェライト磁性粉を以下の混合比でバインダーと樹脂とをペイントコンデショナーにて4時間混合し、得られた塗料を適当な粘度になるまで薄めて、アプリケーションにて塗膜にし、5kOeの磁場中で面内方向に配向し乾燥し、VSMにて磁気特性を測定した。

Baフェライト磁性粉

100重量部

変性塩ビ

10重量部

ポリウレタン (日本ポリウレタン製)

10重量部

メチルエチルケトン

30重量部

シクロヘキサノン

15重量部

得られた塗膜の特性を表4に示す。

【0019】

【表4】

		塗 膜 磁 気 特 性		
		H c [O e]	S	F D
実 施 例	1	1 2 2 6	0 . 1 1	
	2	1 2 3 7	0 . 1 2	
	3	1 3 6 2	0 . 1 2	
	4	1 0 5 1	0 . 1 1	
	5	1 3 1 2	0 . 1 0	
	6	1 3 9 8	0 . 1 2	
	7	8 4 1	0 . 1 2	
	8	1 4 0 2	0 . 1 2	
	9	1 0 0 5	0 . 1 1	
	1 0	1 2 2 6	0 . 0 9 1	
	1 1	1 6 3 9	0 . 0 8 5	
	1 2	1 4 2 5	0 . 0 9 2	
	1 3	1 1 5 3	0 . 0 8 1	
	1 4	1 3 9 4	0 . 0 8 0	
	1 5	1 3 8 4	0 . 0 9 3	
	1 6	8 3 2	0 . 1 0	
	1 7	1 3 2 0	0 . 0 9 2	
	1 8	1 2 8 5	0 . 0 8 3	
比 較 例	1	8 8 4	0 . 1 8	
	2	8 7 0	0 . 1 7	
	3	1 1 8 5	0 . 2 2	
	4	1 2 3 7	0 . 1 2	
	5	1 6 5 3	0 . 1 5	
	6	1 5 2 2	0 . 1 9	
	7	1 2 8 9	0 . 1 6	
	8	1 7 8 2	0 . 1 8	

【0020】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のBaフェライト微粉末とその製造方法によれば、SFD値の小さな

Baフェライト磁性粉が得られ、高密度磁気記録材料として有用なものである。